

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-131882

(43)Date of publication of application : 12.05.2000

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 10-303994 (71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.10.1998 (72)Inventor : HAYASHI KENJI  
KITANI TOMOE  
KAMIYAMA MIKIO

---

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner which removes the faults of a conventional electrostatic charge image developing toner, which can be easily controlled for its particle size and has a narrow particle size distribution, which shows high uniformity in its particle shape and which has excellent electrification characteristics and high fluidity, and to provide a producing method of the toner.

SOLUTION: In the production of an electrostatic charge image developing toner, a flocculant and a stabilizer are added to an aq. dispersion liquid containing at least polymer fine particles and coloring agent fine particles to associate a large number of fine particles described above. The associated particles are thermally fused at a temp. higher than the glass transition temp. of the polymer fine particles. In this method, the concn. of at least either the flocculant or stabilizer is changed when the particles are thermally fused and integrated.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3671701

[Date of registration] 28.04.2005

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection] 2004-25164

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection] 09.12.2004

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-131882  
(P2000-131882A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)IntCl <sup>7</sup> G 0 3 G	識別記号 9/087 9/08	FI G 0 3 G 9/08	5-コード(参考) 3 8 1 2 H 0 0 5 3 4 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			
(21)出願番号 特開平10-303954	(71)出願人 コニカ株式会社	000001270	
(22)出願日 平成10年10月28日(1998.10.28)	東京都新宿区西新宿1丁目28番2号 林 健司		
	東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内		
	東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内		
	東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内		
	東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内		
	東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内		
	Fターム(参考) 2E005 A421 A903 C421 C423 C501 D405 E403 E405		

(54) [発明の名称] 静電荷像現像用トナーとその製造方法

(57) [要約]

【課題】 コストアップを伴わず従来の静電荷像現像用トナーの欠点を解決し、粒径の制御が容易で狭い粒度分布を有し、粒子形状の均一性が高く、帯電特性に優れた流動性が高いトナーとその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも重合体微粒子、着色剤微粒子を含む水性分散液に、凝集剤及び安定剤を添加し多量に上記微粒子を会合し、該重合体微粒子のガラス転移温度以上の温度で会合粒子を熱融着させる静電荷像現像用トナーの製造方法において、熱融着時に凝集剤と安定剤の少なくともいずれかの濃度を変化させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合体微粒子、着色剤微粒子を含む水性分散液に、凝集剤及び安定剤を添加し多量に上記微粒子を会合し、該重合体微粒子のガラス転移温度以上の温度で会合粒子を熱融着させる静電荷像現像用トナーの製造方法において、熱融着時に凝集剤と安定剤の少なくともいずれかの濃度を変化させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 上記凝集剤が1乃至3価の金属の塩であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 上記凝集剤が水に無限溶解する有機溶媒であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 上記安定剤がニオン界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 少なくとも重合体微粒子、着色剤微粒子を含む水性分散液に、凝集剤及び安定剤を添加し多量に上記微粒子を会合し、該重合体微粒子のガラス転移温度以上の温度で会合粒子を熱融着させて作製された静電荷像現像用トナーにおいて、熱融着時に凝集剤と安定剤の少なくともいずれかの濃度を変化させて作製されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、静電荷像現像用トナーとその製造方法に関するもので、より詳細には小粒径であり、流動性が良く、トナーの粒子形状が均一であり、流動性、帯電性に優れた静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真の分野では、静電荷像を可視像化する為にトナーを用いている。このトナー粒子は、樹脂中に着色剤、必要に応じて荷電制御剤、定着性改良剤等の物質を配合してなる組成物であり、一定の平均粒径、粒度分布を持つものである。樹脂としては、例えばスチレン系樹脂等が用いられ、着色剤としてはカーボンブラックや他の有機系又は無機系の炭素質が用いられる。

【0003】 電子写真用トナーの最も代表的な製造方法としては、前述の樹脂と着色剤を熔融混練し、この混練組成物を粉砕後、粉砕物を分級し一定の粒度分布に揃える工程となる。しかしながらこの粉砕・分級工程により得られるトナーの収率は低く、更により高精密な画像を得る為、平均粒径を小さくすると収率は更に悪化する。又、得られたトナー粒子の形状が不規則である為トナーの流動性が低く、ブロッキングが発生しやすいという欠点を有している。

【0004】 一方、粉砕工程を含まず直接的に着色重合

2

体粒子を得る方法として、例えば特公昭53-17736号公報等に記載されている様に、重合法による方法が提案されている。

【0005】 これらはいわゆる懸濁重合法によるものであり、重合性重合体及び着色剤を成分とする重合組成物を水性分散媒中に懸濁し重合して直接トナーを得る製造方法である。この方法は製造が容易であるが、小粒径のトナーの製造が難しく、粒度分布の良好なものを製造する事が困難であり、更に粒子形状が真球であることから、ブレードクリーニングが困難であるという欠点を有している。

【0006】 更に特開平5-224462号公報、特開平5-115572号公報等に記載の方法として、重合体微粒子水性分散液及び着色剤微粒子水性分散液に、凝集剤及び安定剤を添加し、重合体微粒子のガラス転移温度以上の温度で熱融着させ直接トナーを得る方法が提案されている。この方法はトナー粒子形状も任意に制御が可能であり、小粒径の粒度分布の狭いトナーを得ることができ、前述の懸濁重合法を用いたトナーに比べ良好な特性を得られることが知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、微粒子凝集によるトナー製造方法は粒径の調節が難しくトナー形状を均一にすることが困難である。この為帯電特性にばらつきが生じ易いため、精度の高い制御が必要となる。又、小粒径トナーを造ることが出来るが、この場合、流動性が低下し帯電特性にも影響を与え、この結果、製造時の制御精度を上げざるを得ず、粉砕法トナーに比較しコストアップを生じるといふ問題点を有している。

【0008】 従って、本発明の目的は、コストアップを伴わず従来の静電荷像現像用トナーの欠点を解決し、粒径の制御が容易で狭い粒度分布を有し、粒子形状の均一性が高く、帯電特性に優れた流動性が高いトナーとその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は鋭意検討した結果、本発明の目的は、下記構成の何れかを採ることにより達成出来ることを見いだされた。

【0010】 (1) 少なくとも重合体微粒子、着色剤微粒子を含む水性分散液に、凝集剤及び安定剤を添加し多量に上記微粒子を会合し、該重合体微粒子のガラス転移温度以上の温度で会合粒子を熱融着させる静電荷像現像用トナーの製造方法において、熱融着時に凝集剤と安定剤の少なくともいずれかの濃度を変化させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0011】 (2) 上記凝集剤が1乃至3価の金属の塩であることを特徴とする (1) 記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0012】 (3) 上記凝集剤が水に無限溶解する有

(3)

機溶媒であることを特徴とする (1) 記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0013】 (4) 上記安定剤がノニオン界面活性剤であることを特徴とする (1) 記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0014】 (5) 少なくとも二重炭素化合物、着色剤微粒子を含む水性分散液に、溶解剤及び安定剤を添加し、多数個の上記微粒子を混合し、該重炭素化合物のガラス転移温度以上の温度で混合粒子を熱処理させて作製された静電荷像現像用トナーにおいて、熱処理時に溶解剤と安定剤の少なくともいずれかの濃度を調整して作製されたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0015】 本発明について更に説明する。

【0016】 本発明の静電荷像現像用トナーとは、例えば複写機の重炭素化合物が混合した非球形粒子であって、該粒子が重炭素化合物及び分散液を無機溶媒中の金属塩又は金属塩水溶液及び/又は水に無限溶解する有機溶媒 (本発明ではこれら及び/又は水を溶解剤と呼ぶ) 及び例えばノニオン界面活性剤 (本発明においては安定剤と呼んでいる) で処理され、ガラス転移点以上にて混合された後熱処理された粒子によって造られる。この熱処理時に安定剤と溶解剤の少なくともいずれかの濃度を調整するものであるが、特に装置や製造工程を大きく変える必要はないので、生産性ひいては製造コストアップには結びつかない。

【0017】 本発明でいう溶解剤とは、上記の如く1価乃至3価の金属の塩及び水に無限溶解する有機溶媒である。

【0018】 金属塩としては、1価の金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、2価の金属、例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩、マンガン、銅等の2価の金属塩、鉄、アルミニウム等の3価の金属塩等が挙げられる。

【0019】 これら金属塩の具体的な数例を以下に示す。1価の金属の金属塩の具体例として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、2価の金属の金属塩として塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられる。3価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。これらは目的に応じて適宜選択される。一般的には1価の金属塩より2価の金属塩のほうが境界線集度 (線解集度) であるいは析出点) が小さく、更に3価の金属塩の境界線集度度は小さい。

【0020】 本発明に係る境界線集度とは、水性分散液中の分散剤の安定性に関する指標であり、溶解剤を添加し、溶解剤が起る点の濃度を示している。この境界線集度度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著高分子化学17、601 (1960) 等に記述されており、これらの記載に従えばその値を知ることが出来る。又、別の方法として、目

的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を調整して添加し、その分散液の電位を測定し、電位が変化しだす点の濃度を境界線集度とすることも可能である。

【0021】 本発明の金属塩を用いた境界線集度以上の濃度になるように重炭素化合物を処理する。この時、当然の事ながら、金属塩を直接加えるか、水溶液として加えるかは、その目的に応じて任意に選択される。水溶液として加える場合には、重炭素化合物の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が重炭素化合物分散液の境界線集度以上になる必要がある。

【0022】 本発明における溶解剤たる金属塩の濃度は、境界線集度以上であれば良いが、好ましくは境界線集度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上添加される。

【0023】 一方、水に無限溶解する溶媒とは、水とどのような比率でも均一に混合溶液を作ることが出来る溶媒であり、これを用いる場合は、重炭素化合物を溶解させないものが好ましい。具体例としてメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、トール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等が挙げられる。

【0024】 水に対して無限溶解する有機溶媒は、溶解剤含有重炭素化合物分散液に対し1~300%の範囲から適宜選択される。

【0025】 又、安定剤とは主にノニオン界面活性剤を示す。ノニオン界面活性剤なら特に限定無く用いることが出来る。

【0026】 溶解剤及び安定剤の濃度を調整させる為には、溶解剤及び安定剤を加える、又は水により希釈を行うことにより達成できる。例えば溶解剤の濃度の低低下させる場合には、安定剤を含む水を添加すれば良い。

又、溶解剤の一方のみ例えば電解質濃度を下げ、水に無限溶解する有機溶媒濃度は調整しない場合には、有機溶媒と水の混合を添加すれば良い。逆の場合も同様であり、濃度を上げる場合も全く同じに考えれば良い。この濃度変化の操作は、反応過程において1回のみのみ行うことも複数回に分断し行うことも可能である。

【0027】 濃度を調整させるとは、上記のごとく特定のものに添加する等して、短時間のうちに数%以上濃度を変化させる行為をさす。又、熱処理時には、重炭素化合物のガラス転移温度以上の温度で混合粒子を熱処理させる工程をさす。

【0028】 以下、本発明に係る事項について更に詳しく説明する。

【0029】 (重炭素化合物) 重炭素化合物は、一般に、乳重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈澱重合法、界面重合法、合成樹脂の微粉微粉等を用いることが可能であるが、好ましくは乳重合法により製造される

(4)

重炭素化合物が用いられる。

【0030】 着色剤その他の本発明に係る固体成分を重炭素化合物と複合させる為には、例えば懸濁重合法を採用するのがよい。これらは本発明に係る固体成分を所望の重炭素化合物中に分散させるか、又は固体成分が溶解可能であれば、重炭素化合物中に溶解させた後に分散剤に分散し、重合することで合成可能である。

【0031】 他の重合方法に関しても、固体成分を重炭素化合物中に分散した溶液を用い、各々の重合法に従って重合することで固体成分を複合化した重炭素化合物を得ることが可能である。又、重炭素化合物を合成後、これらを混合させてトナー粒子を造るときに、固体成分を混合してもよい。

【0032】 これらの重炭素化合物の粒径は目的とする非球形粒子の粒径以下であれば任意に用いることが可能であるが、一般的に用いられる重炭素化合物の粒径としては0.01~1.0 $\mu$ mの範囲のものが好ましい。

【0033】 (単量体) 本発明の重炭素化合物を得る為には、疎水性単量体を用いられる。更にイオン性解離基を有する単量体を含有させることが好ましい。このイオン性解離基を有する単量体は全体の単量体に対し0.1~30重量%、好ましくは0.5~20重量%の範囲で含有することが出来る。イオン性解離基の少なくとも一部はトナー粒子形成後も解離状態にあることが好ましい。

【0034】 本発明の疎水性単量体の例としては、スチレン誘導体、例えばスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-クロルスチレン、o-クロルスチレン、p-エトキシスチレン、o-エトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-エトキシスチレン、2,4-ジクロルスチレン、p-クロルメチルスチレン、o-クロルメチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン等が挙げられる。(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ドデシル等の(メタ) アクリル酸エステル類も挙げられる。

又、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル系単量体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体、酢酸ビニルや酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体、ブタジエン、イソブチレン、クロロブチレン、ジメチルブタジエン等の共役ジエン類も挙げられる。これらは必要に応じて単独又は二種以上で用いられる。又、以下のイオン解離基を有する単量体と組み合わせ用いられる。

【0035】 イオン性解離基を有する単量体単位とは、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基、アミノ基 (第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン等を含む)、第四級アンモニウム塩等の基が単量体構造中に含

まれる単量体を示す。具体例としては、例えばカルボキシル基を含む単量体としてアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クイ酸、フマール酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等が挙げられる。スルホン基を有する単量体としてステレンスルホン酸、アリスルホンコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパノスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート及びこれらの塩等が挙げられる。リン酸基を有する単量体としてアジドホスホオキシエチルメタクリレート、アジドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アジドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0036】 更に、アミノ基置換アクリル (メタ) アクリル酸エステル又はアクリル (メタ) アクリル酸アミドあるいは任意N上で炭素原子数1~18のアルキル基で置換したNを環員として有する複素環で置換されたビニル化化合物及びN、N'-ジアルキルアミンあるいはその第四級アンモニウム塩が挙げられる。これらアクリル (メタ) アクリル酸エステル、アクリルアミン、ジメチルアミン、ノアルキル (メタ) アクリレート (例えば、ジメチルアミンエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等) 及びこれらの置換又は第四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メチルアクリルオキシプロピルメチルアンモニウム塩等を挙げることが出来る。

【0037】 アクリル (メタ) アクリル酸アミド成は任意N上で炭素原子数1~18のアルキル基で置換したNを環員として有する複素環で置換されたアクリル (メタ) アクリル酸アミドの具体例としては、例えば (メタ) アクリルアミド、N-ブチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル (メタ) アクリルアミド、N-プロピル (メタ) アクリルアミド、N-ブチル (メタ) アクリルアミド、N-ペンチル (メタ) アクリルアミド、N-ヘキシル (メタ) アクリルアミド、N-オクタデシル (メタ) アクリルアミド等を挙げることが出来る。

【0038】 Nを環員として有する複素環で置換されたビニル化合物及びN、N'-ジアルキルアミン成は任意N上で炭素原子数1~18のアルキル基の具体例として、例えばビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール及びこれらの第四級アンモニウム塩、更にN、N'-ジアルキルアミン、N-ブチル (メタ) アクリルアミド、N-ペンチル (メタ) アクリルアミド、N-ヘキシル (メタ) アクリルアミド、N-オクタデシル (メタ) アクリルアミド等を挙げることが出来る。

【0039】 更に、ビニルベンジルクロライド、ビニルフェネチルクロライド等の活性ハロゲン基を有する単量体も用いることが可能である。例えば、このまま重合成分として、共重合を行った後に適当なアミンを用い、3級アミン又は第四級アンモニウム塩にする事も可能である。又、ジアルキルアミン成は第四級アンモニウム塩として共重合する事もできる。例えば、ビニルベンジル

(5)

クロライドにジアリルアミンを単量体に反応或いは高分子反応で導入することができる。

【0040】これら上記各種単量体は、目的に応じ、例えば所望のガラス転移温度、溶融温度等にしたがって選ばれる。

【0041】【ラジカル重合開始剤】本発明の重合体微粒子を合成する際には、その重合方法に従ってラジカル重合開始剤の選択がなされる。即ち、懸濁重合法の場合、油溶性ラジカル重合開始剤が用いられる。更に、分散重合の場合、用いられる分散媒によって適宜選択されるが、非水溶媒を用いる場合及び水混和性有機溶媒と水の混合溶媒を用いる際は、水溶性ラジカル重合開始剤を用いることが可能である。

【0042】水溶性ラジカル重合開始剤の例として過塩素酸塩、例えば過塩素酸カリウム、過塩素酸アンモニウム等、水溶性アゾ化合物、例えばアゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスアノキサ酸及びその塩等、水溶性過酸化剤、例えば過酸化水素等が挙げられる。

【0043】油溶性ラジカル重合開始剤の例としては、油溶性過酸化剤、例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。油溶性アゾ系重合開始剤としてアゾビスイソプロピラニトリル、アゾビスメロニトリル等が挙げられる。これらは目的とする重合体微粒子の分子量等にしたがって添加量を決定する事が可能である。更に、必要に応じて、分子量調節剤、例えばチオアルコール化合物に代表される連鎖移動剤、例えばデカカンチオール、オクチルチオール等を挙げることが可能である。

【0044】本発明に係る重合体微粒子は、そのT<sub>g</sub>が-10〜120℃の範囲にあれば良く、更に好ましくは0〜90℃である。又、軟化点は80〜220℃の範囲である。上記重合体微粒子の単量体組成はこの範囲を満たすものであり、かつ、解離性を有する重合体単位を重合体に対し0.1〜20重量%含有されておれば良く、その他の共重合モノマーの種類及び組成は問わない。

【0045】本発明に係る重合体微粒子の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が2000〜100000.00、好ましくは8000〜50000.00である。

又、分子量は分布は重量平均分子量と数平均分子量の比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>と略記する)で1.5〜10.0、好ましくは1.8〜5.0である。

【0046】【着色剤】着色剤としては、無機顔料、有機顔料が挙げられる。無機顔料としてはカーボンブラック、グラフト化カーボン、フラーネスブラック、サーマミックスカーボン等のカーボン系顔料、マグネタイト、フェライト、ベンガラ、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、酸化クロム、コバルトブルー、ウルトラマリン、セルリアンブルー、ミネラルバリエット、四酸化三鉛等の

8

金属酸化物系顔料、亜鉛粉、鉄粉、銅粉等の金属粉系顔料、酸化亜鉛、カドミウムレッド、酸化水銀、セレンレッド、カドミウムイエロー等の硫化物系顔料、モリブデンレッド、バリウムイエロー、スチロンチウムイエロー、クロムイエロー等のクロム酸塩系顔料、フェロシアン化塩系顔料などが例として挙げられる。

【0047】有機顔料としては、カラーインデックス等に記載されているような化合物が挙げられる。例えば、シアニン又はグリーン顔料として、C. I. ビグメントブルー15、C. I. ビグメントブルー15:2、C. I. ビグメントブルー16、C. I. ビグメントブルー60、C. I. ビグメントグリーン7等が挙げられる。

【0048】マゼンタ又はレッド顔料としてC. I. ビグメントレッド2、C. I. ビグメントレッド3、C. I. ビグメントレッド5、C. I. ビグメントレッド7、C. I. ビグメントレッド15、C. I. ビグメントレッド16、C. I. ビグメントレッド48:1、C. I. ビグメントレッド53:1、C. I. ビグメントレッド57:1、C. I. ビグメントレッド122、C. I. ビグメントレッド123、C. I. ビグメントレッド139、C. I. ビグメントレッド144、C. I. ビグメントレッド149、C. I. ビグメントレッド166、C. I. ビグメントレッド178、C. I. ビグメントレッド222等が挙げられる。

【0049】イエロー又はオレンジ顔料としてはC. I. ビグメントイエロー12、C. I. ビグメントイエロー13、C. I. ビグメントイエロー14、C. I. ビグメントイエロー15、C. I. ビグメントイエロー93、C. I. ビグメントイエロー94、C. I. ビグメントイエロー138、C. I. ビグメントイエロー180等が挙げられる。

【0050】一般的には、シアン有機顔料としてはC. I. ビグメントブルー15:3として知られる銅-フタロシアニンが、マゼンタ有機顔料としてはC. I. ビグメントレッド122として知られるジメチルキナクリンが、イエロー有機顔料としてはC. I. ビグメントイエロー17として知られるジスアゾイエローが用いられる。

【0051】【固体成分】本発明に係る重合体微粒子は、固体成分と混合することができる。固体成分としては、定着性改良剤、帯電制御剤等を挙げることができる。これらは単独又は併用して混合することができる。

【0052】例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化処理されたポリエチレン、酸化処理されたポリプロピレン、酸変性処理されたポリエチレン、酸変性処理されたポリプロピレン、ポリオレフィン系ワックス（例えば、東邦化学工業社製のハイテック）

9

等の定着性改良剤を用いることが出来る。

【0053】又、ニグロシン系の電子供与性染料、ナフトン酸や高級脂肪酸の金属塩、アルコシル化アミン、第4級アンモニウム塩、アルキルアミド、金属錯体、顔料、フッ素処理活性剤などのプラスの帯電制御剤や、電子受容性の有機錯体、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミン等のマイナスの帯電制御剤を用いることが出来る。

【0054】通常これらは各々重合体に対し0.1〜25重量%含有される。

【0055】【非球形反応】本発明に係る着色粒子（後述するごとくこれをそのままトナーとして用いる場合も、さらに外添剤を加えてトナーとする場合もある）は、本発明の重合体微粒子を複数個集合させて製造される。前記のごとく、この際、着色剤は、重合体微粒子を複数個集合させる際、同時に分散液として添加し、会合時に凝集化される。

【0056】本発明に係る着色粒子（非球形粒子）は、本発明に係る重合体微粒子分散液に操作下、安定剤と凝集剤である金属塩を懸濁凝集濃度以上に添加し、重合に好ましくは水に無限溶解する有機溶媒を添加し、重合体微粒子のT<sub>g</sub>以上の温度で加熱することによって作製される。

【0057】本発明は、その非球形粒子の平均粒径、粒度分布は凝集剤濃度、水に無限溶解する有機溶媒の添加濃度、更に重合体粒子のイオン性解離性を有する単量体単位の解離度により決定される。例えば、水に無限溶解する有機溶媒の添加濃度、温度及び重合体粒子のイオン性解離性を有する単量体単位の解離度が一定の場合、凝集剤濃度が大きくなれば一般的に粒径は大きくなり、凝集剤濃度が小さくなれば粒径は小さくなる。同様に、凝集剤濃度、重合体粒子のイオン性解離性を有する単量体単位の解離度が一定の場合、水に無限溶解する有機溶媒の添加濃度が大きくなれば粒径は大きくなり、小さいと粒径は小さくなる。更に、重合体粒子のイオン性解離性を有する単量体単位の解離度を変化させると、解離度が大きくなると粒径は小さく、解離度が小さい場合は生成粒子の粒径は大きくなる。

【0058】すなわち、本発明において、前記三つの因子を適宜変化させる事で所望の粒径を得ることが出来る。又、この三つの因子の働きにより、非常に狭い粒度分布の粒子を得ることが出来る。

【0059】【製造方法】本発明のトナーは、代表的には重合体微粒子分散液に対し、必要量の安定剤と、金属塩又は金属塩水溶液を操作下で添加する。更に、水に封入して無限溶解する有機溶媒を添加し、重合体微粒子のガラス転移点T<sub>g</sub>以上の温度で加熱する工程が基本となる。但し、各添加剤の添加順序は特に規定されない、製造方法も特にこれに限定されるものではない。

【0060】例えば、加熱温度が一定の場合、加熱時間

(6)

が低くなるにつれて形状は真球状に近づく。又、加熱温度を高くすると、真球状になる速度が早くなる。

【0061】【静電荷像現像用トナー】本発明の非球形粒子は、静電荷像現像用トナーとして用いるので、その平均粒径は3〜25μm、特に好ましくは5〜15μmが良い。特に、本発明のトナー粒子は、小粒径になっていても粒度分布に悪化が無く、小さいままであり、分級操作後の処理がなくても収率高く得ることが出来る為、小粒径トナーとして用いるのに好ましい。

【0062】前記した非球形粒子は単独でもトナーとして用いられるが、流動化剤としてシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム及びこれらの疎水化処理物を併用できる。流動化剤はトナー100重量部に対し0.01〜20重量部添加されることが好ましく、0.1〜10重量部添加されることが更に好ましい。

【0063】更に滑剤としてステアリン酸のカドミウム、バリウム、ニッケル、コバルト、ストロンチウム、銅、マグネシウム、カルシウム塩等、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、コバルト、銅、鉛、マグネシウム塩、バルミチン酸の亜鉛、コバルト、銅、マグネシウム、ケイ素、カルシウム塩、リノール酸の亜鉛、コバルト、カルシウム塩、リノール酸の亜鉛、カドミウム塩、カプリル酸の鉛塩、カプロン酸の鉛塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。これらには必要に応じて添加される。

【0064】【実施例】以下、実施例にて更に本発明の内容を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0065】実施例1  
（重合体微粒子の合成1）攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管をつけた5リットルガラスコに蒸留水2400ml、ドデシルベンゼンサルホン酸ナトリウム2.8g、マレイン酸変性ポリプロピレンワックス乳化液（固相：20mg KOH/g、ワックス固相分：20%、平均粒径：100nm）240g、ステアレン620g、n-ブチルアクリレート128g、メタクリル酸52g及びtert-ドデシルメルカプタン27.4gを添加し、窒素気流下撹拌を行い、内温を70℃まで昇温した。内温が70℃に到達した時点で、過塩素酸カリウム11.2gを蒸留水600mlに溶解した。重合開始剤水溶液を投入し、内温70℃に維持しつつ、窒素気流下撹拌を3時間行い重合を完了させた後、室温まで冷却した。この重合体微粒子は、動的光散乱法測定装置ELS-800（大塚電子工業社製）を用いて粒径測定、ゲルパーミューションクロマトグラフィー-HLC-8020（東ソー社製）を用いて分子量測定、示差走査熱量計DSC-50（島津製作所社製）を用いてガラス転移温度測定を行った。結果は平均粒径d<sub>50</sub>=110nm、重量平均分子量M<sub>w</sub>=12,500、分子重量分布M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=2.48、ガラス転移温度T<sub>g</sub>=57℃であった。



(9)

15

【0082】乾燥終了後、コーターカウンタ-IIを用い、粒度分布を測定した。平均粒度は $d_{50}=6.6\mu\text{m}$ 、変動係数 $C.V.=28.4\%$ であった。

【0083】(比較トナーの合成2) 比較トナーの合成1と全く同じ条件で10回繰り返した。これらを比較トナー1-2～1-11とした。

【0084】(比較トナーの合成3～5) 比較トナーの合成1の着色剤分散液(1)を着色剤分散液(2)、(3)、(4)に、その添加量を本発明のトナー合成3、4、5に要した以外は、比較トナー合成例1を用いたトナーを合成した。これらのトナーを各々比較トナー2、3、4とした。

【0085】本発明のトナー1-1～1-11、2～5及び\*

	平均粒度 ( $\mu\text{m}$ )	変動係数 (%)	静電容量 ( $\text{g}/\text{cc}$ )	帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )
本発明のトナー	1-1	6.48	18.2	0.41
	1-2	6.47	17.8	0.40
	1-3	6.54	19.0	0.41
	1-4	6.49	18.5	0.39
	1-5	6.50	17.9	0.41
	1-6	6.48	18.0	0.42
	1-7	6.53	18.1	0.38
	1-8	6.51	18.8	0.40
	1-9	6.49	18.5	0.41
	1-10	6.55	17.7	0.42
	1-11	6.50	18.0	0.39
比較トナー	2	6.49	17.4	0.40
	3	6.48	18.2	0.39
	4	6.51	17.2	0.41
	5	6.53	17.6	0.40
	1-1	6.53	28.4	0.33
	1-2	6.51	27.6	0.35
	1-3	6.42	29.1	0.36
	1-4	6.27	28.7	0.34
	1-5	6.40	26.4	0.32
	1-6	6.71	27.4	0.33
	1-7	6.39	24.3	0.34
比較トナー	1-8	6.18	27.5	0.33
	1-9	6.84	26.2	0.32
	1-10	6.09	28.1	0.31
	1-11	6.58	25.4	0.29
	2	6.50	24.3	0.34
	3	6.73	23.8	0.32
	4	6.21	29.1	0.33
	5	6.21	29.1	0.33
	1-1	6.53	28.4	0.33
	1-2	6.51	27.6	0.35
	1-3	6.42	29.1	0.36
	1-4	6.27	28.7	0.34
	1-5	6.40	26.4	0.32
	1-6	6.71	27.4	0.33
	1-7	6.39	24.3	0.34
	1-8	6.18	27.5	0.33
	1-9	6.84	26.2	0.32
	1-10	6.09	28.1	0.31
	1-11	6.58	25.4	0.29
	2	6.50	24.3	0.34
	3	6.73	23.8	0.32
	4	6.21	29.1	0.33
	5	6.21	29.1	0.33

【0088】同一反応条件で繰り返しの再現性を求めた。本発明のトナー1-1～1-11の平均粒度は $d_{50}=6.50\mu\text{m}$ で、ほとんど差がない。又、帯電量は、本発明のトナーは変動が小さいことがわかる。これに対し、比較トナーは変動が大きいことがわかる。又、個々のロット内の粒度分布も比較トナーに比べ本発明のトナーは狭いことがわかる。更に流動性の指標である静電容量も、比較トナーに比べて本発明のトナーは大きく、流動性が高いことを示している。

【0089】実施例2

(10)

17

る。感光体ドラム上に多色のトナーを重ね合わせ搬送ユニット5から感光体ドラム4へ搬送された転写材に、転写極6により一度に転写された後述の定着装置にて転写材上に定着され、多色画像を形成する。感光体ドラム4上に残留したトナーはクリーニングユニット3により清掃される。

【0092】上記評価において、感光体の帯電は負帯電であり、露光は半導体レーザーにより行われ、現像は露光部に対して行われる反転現像方式を使用した。

【0093】評価はコニカ社製カラー複写機Konic a 9028を改造して使用した。条件は下記に示す。感光体としては、積層型有機感光体を使用した。

【0094】感光体表面電位 $=-550\text{V}$

DCバイアス $=-250\text{V}$

ACバイアス $=V_{pp}:-50\sim 450\text{V}$

交番電界周波数 $=1800\text{Hz}$

$D_{sd}=300\mu\text{m}$

押圧規制力 $=10\text{gf}/\text{mm}$

\*

	初期電位	終期電位	転写ムラ発生枚数	転写ムラ発生枚数	現像器内汚染
本発明の現像剤	1	6.48	6.24	発生無し	汚染無し
	2	6.48	6.28	発生無し	汚染無し
	3	6.51	6.37	発生無し	汚染無し
	4	6.53	6.29	発生無し	汚染無し
比較現像剤	1	6.63	5.72	3万枚目で発生	汚染有り
	2	6.50	5.69	4万枚目で発生	軽微な汚染有り
	3	6.73	5.58	4.5万枚目で発生	軽微な汚染有り
	4	6.21	5.33	3.8万枚目で発生	軽微な汚染有り

【0097】以上の結果のごとく、比較現像剤ではトナー一粒の低下が認められ選択現像が起きていることを示しているが、本発明の現像剤は粒度低下が少なく選択現像がほとんど起きていることを示している。又、転写ムラ、現像器内汚染に関しても本発明の現像剤では認められず、安定した性能を有する現像剤であることがわかる。又、本発明の現像剤を用いた画像は初期から終期まで非常に良好な画像を示していた。

【0098】

【発明の効果】本発明により、コストアップを伴わず従来の静電荷現像トナーの欠点を解決し、粒度の制御が容易で狭い粒度分布を有し、粒子形状の均一性が高

く、帯電特性に優れた流動性が高いトナーとその製造方法を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の静電荷現像用トナーの評価に用いた画像形成装置。

【符号の説明】

1 帯電器

2 現像器

3 クリーニングユニット

4 感光体ドラム

5 搬送ユニット

6 転写極

【図1】

